Глава 4

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДЫ

4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ (pH)

Водородный показатель (pH) – отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов в воде (табл. 4.1). Произведение концентраций ионов C, выраженное в г/дм^3 при 22 °C имеет значение

$$C_{н+} \cdot C_{он} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14},$$

$$C_{н+} = C_{он-} = 10^{-7},\ \lg C_{н+} = -7.$$

В нефтегазовой отрасли значение pH подземных пластовых вод, измеренное в лаборатории, составляет, как правило, 6–8 единиц в зависимости от степени разгазирования проб. В пластовых условиях эта величина на 1–2 единицы меньше, поскольку воды не подвергаются разгазированию. Отклонение величины pH в пластовых водах ниже 5 и выше 8,5 единиц говорит о взаимодействии пластовых вод с техническими растворами: соляно-кислотная обработка, влияние ингибиторов коррозии, растворов хлористого кальция и пр.

Величина pH является мерой активной кислотности воды и позволяет судить о формах нахождения в природных водах слабых кислот (угольной, кремневой, сероводородной, борной) и слабых оснований в диапазоне 0÷14 pH.

Приводятся колориметрический (экспрессный) и электрометрический методы определения pH.

Отбор проб. Определение водородного показателя (pH)

Таблица 4.1

Характер среды	$C_{н+}$	$C_{он-}$	pH
Нейтральная	10^{-7}	10^{-7}	7
Кислая	$> 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	< 7
Щелочная	$< 10^{-7}$	$> 10^{-7}$	> 7

производится из пробы на общий анализ, сразу после открытия пробы.

Сущность методов. Колориметрический метод основан на использовании индикаторов, индикаторных бумаг – "Универсальные индикаторные бумаги", принцип работы с которыми заключается в следующем: полоску индикаторной бумаги обмакивают в исследуемый раствор, кладут на белую непромокаемую подложку и быстро сравнивают окраску полоски с эталонной шкалой. Рекомендуется применять в полевых условиях.

Электрометрический метод основан на потенциометрическом определении ионов водорода с помощью измерительного стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения.

Для контроля pH воды применяются выпускаемые промышленностью и аттестованные pH-метры, иономеры.

Мешающие влияния. На результаты определения влияет чистота электродов.

Для удаления органических загрязнений электроды протирают этанолом, ацетоном или теплым раствором синтетического моющего средства. Кальциевый налет удаляют раствором соляной кислоты. Рекомендуется периодически вымачивать стеклянный электрод в 0,1 н растворе HCl в течение суток.

Реактивы. Применяют реактивы аналитической квалификации и дистиллированную воду.

Стандартные буферные растворы. Готовят из ампул набора стандарт-титров для pH-метрии. Переносят в мерные колбы вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в воде и доводят объем раствора до метки. Дистиллированную воду предварительно кипятят в течение 30 мин для удаления растворенной углекислоты.

Кислота соляная HCl, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра. Содержимое переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют и доводят объем раствора до метки водой.

Калий хлористый KCl, насыщенный раствор.

Подготовка электродов. Стеклянный электрод вымачивают в 0,1 н растворе соляной кислоты не менее 24 ч.

Вспомогательный электрод (электрод сравнения) заполняют и периодически дополняют насыщенным раствором калия хлористого. При этом внутри электрода должны находиться несколько кристалликов калия хлористого.

Подготовка прибора к работе и настройка по буферным растворам производятся согласно инструкции по эксплуатации.

Перед измерением каждой серии проб необходимо корректировать шкалу прибора по двум буферным растворам, значения pH которых близки к pH исследуемых проб воды.

При измерении pH перед погружением электродов в кон-

тролируемый раствор электроды тщательно промывают водой последовательно в трех стаканах (V = 300÷400 $см^3$) до установления значений pH дистиллированной воды после этого протирают электроды фильтровальной бумагой.

Проведение анализа

Наливают 30÷50 $см^3$ исследуемой воды в стаканчик для pH-метрии, замеряют температуру воды, используя ручную или автоматическую термокомпенсацию, и через 3 мин снимают показание pH-метра. Учитывая ошибку прибора (±0,05 ед. pH), результат замера округляют до десятого знака.

По окончании работы с прибором электроды погружают в дистиллированную воду.

Пример. При измерении pH воды при t = 20 °C показания шкалы прибора – 6,65. Записывают результат pH = 6,7.

4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ

Плотность является одним из основных параметров, характеризующих природную воду. По ее величине определяют минерализацию воды, что необходимо при проведении работ по освоению скважин, интенсификации добычи, при контроле за обводнением в процессе эксплуатации месторождений.

Плотность тела ρ ($г/см^3$), есть масса единицы его объема:

$$\rho = m/V,$$

где m – масса, г; V – объем, $см^3$.

Вследствие теплового расширения тел плотность является функцией температуры, поэтому введено понятие относительной плотности тела d к плотности стандартного вещества:

$$d = \rho/\rho_0,$$

где ρ – плотность тела, $г/см^3$; ρ_0 – плотность стандартного вещества, $г/см^3$.

За стандартное вещество принимают воду при температуре 4 °C и давлении 760 мм рт.ст., плотность которой равна 1,000 $г/см^3$. Плотность исследуемой воды в этом случае обозначается d_4^t.

Отбор проб. Определение проводят из пробы на общий анализ, отобранной согласно “Требованиям к отбору проб”. Необходимый объем 100 $см^3$.

Сущность метода. Плотность определяют при точно измеренной температуре 20 °С. Ориентировочное определение плотности производят ареометром, точное – пикнометром. Результаты определения выражают в виде d_4^{20}, т.е. отношения массы исследуемой воды при 20 °С к массе дистиллированной воды при 4 °С. Допустимые расхождения между повторными определениями 0,001.

Мешающие влияния. Определению мешают механические примеси, нефть, газоконденсат. Наличие метанола, диэтиленгликоля, поверхностно-активных веществ искажают результаты анализа.

От механических примесей освобождаются фильтрованием.

В присутствии нефти и газоконденсата для определения отбирают через сифон нижний слой пробы; от эмульсии освобождаются центрифугированием.

Наличие метанола в попутных и сточных водах после определения последнего учитывается пересчетным коэффициентом.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества, дистиллированную воду. Спирт этиловый.

Проведение анализа

Определение ареометром. Исследуемую воду фильтруют через фильтр "белая лента" в цилиндр вместимостью 100 см^3 (предварительно ополоснутый 2–3 раза этой водой) и выдерживают 25 мин в батарейном стакане с водопроводной водой при температуре 20 °С. После этого цилиндр вынимают из воды, вытирают фильтровальной бумагой и осторожно опускают в него чистый, протертый спиртом ареометр. Необходимо следить, чтобы ареометр не касался стенок сосуда. Отмечают показания по шкале ареометра в точке, соприкасающейся с поверхностью воды в цилиндре по нижнему краю мениска. Результат записывают – $d_4^{20} = 1{,}041$.

Определение пикнометром. Пикнометр, хорошо вымытый дистиллированной водой, высушивают в термостате, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах до постоянной массы. Затем его наполняют дистиллированной водой несколько выше метки и выдерживают 20–25 мин в батарейном стакане с дистиллированной водой при температуре 20 °С. Образовавшиеся на стенках пикнометра пузырьки воздуха удаляют осторожным встряхиванием, после чего, не вынимая пикнометра из воды, доводят уровень воды в пикнометре до метки по верхнему мениску, отбирая избыток ее жгутиками

из фильтровальной бумаги или с помощью шприца. Пикнометр вынимают из воды, тщательно обтирают снаружи фильтровальной бумагой, помещают в футляр весов и взвешивают.

Все перечисленные операции проводят в этом же пикнометре с профильтрованной исследуемой водой.

При определении плотности концентрированных рассолов остатки капель с горла пикнометра над мениском удаляют влажной фильтровальной бумагой.

Обработка результатов

Расчет плотности исследуемой воды, измеренной при 20 °С

$$m_{\text{иссл.воды}} = a - c;$$

$$m_{\text{дист.воды}} = b - c,$$

где a – масса пикнометра с исследуемой водой, г; c – масса пустого пикнометра, г; b – масса пикнометра с дистиллированной водой.

Объем пикнометра по дистиллированной воде:

$$V_{\text{пикн}} = (b - c)/d_{20\,°C},$$

где $d_{20\,°C}$ – плотность дистиллированной воды, при 20 °С – 0,9982 г/см^3.

Плотность исследуемой воды, $d_{20\,°C}$ (г/см^3):

$$d_{20\,°C} = (a - c)/V_{\text{пикн}} = (a - c)\,d^{20}_{\text{дист.воды}}/(b - c) =$$

$$= (a - c)0{,}9982/(b - c).$$

Для удобства и быстрого расчета для каждого пикнометра рассчитывается постоянная (водное число):

$$X = 0{,}9982/(b - c);$$

$$d_4^{20} = (a - c)X.$$

Пример. Масса пикнометра с исследуемой водой a = = 43,1733 г; масса пустого пикнометра c = 22,0622 г; масса пикнометра с дистиллированной водой – 42,1419 г. Водное число $X = 0{,}9982/(42{,}1419 - 22{,}0622) = 0{,}0497$, для исследуемой воды $d_4^{20} = (43{,}1733 - 22{,}0622)\cdot 0{,}0497 = 1{,}0492$.

4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Механические примеси, присутствующие в водах газовой отрасли, являются одним из лимитирующих показателей для закачиваемых в пласт промышленных сточных вод.

Определение их производят весовым методом.

Отбор проб. Пробы не консервируют, отбирают в бутыли из стекла или полиэтилена. Обрабатывают в течение суток.

Сущность метода. Метод основан на фильтровании определенного объема воды через бумажный фильтр и определении массы отфильтрованных механических примесей.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Спиртобензольная смесь, 1:1. Смешивают равные объемы этилового спирта (96%-ного) и бензола (технического или чистого) и полученную смесь фильтруют через бумажный фильтр "белая лента".

Серебро азотнокислое ($AgNO_3$, раствор 0,1 н. 1,7 г $AgNO_3$ переносят в мерный цилиндр, растворяют в воде, объем доводят до 100 см^3).

Барий хлористый $BaCl_2$, раствор 100 г/дм^3. 10 г $BaCl_2$ переносят в цилиндр, растворяют в воде, объем раствора доводят до 100 см^3.

Проведение анализа

Анализируемую пробу тщательно перемешивают (энергичным встряхиванием). Для определения отбирают аликвоту с содержанием взвешенных частиц примерно 10–50 мг (табл. 4.2).

Отобранную пробу воды фильтруют через предварительно подготовленный беззольный фильтр "белая лента". При наличии в воде мелкой взвеси применяют беззольный фильтр "синяя лента".

Таблица 4.2

Ориентировочный объем воды для определения взвешенных частиц в зависимости от предполагаемого содержания

Содержание механических примесей, мг/дм^3	Объем пробы, дм^3
Менее 10	1,0
10–50	0,5–1,0
50–100	0,3–0,5
100–500	0,1–0,25
Выше 500	0,1

Подготовка фильтра заключается в следующем. Фильтр помещают в стеклянный бюкс и сушат (с открытой крышкой) в течение 1 ч при 105–110 °С. Бюкс закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Эти операции повторяют до получения постоянной массы. Продолжительность контрольных просушиваний сокращают до 30 мин.

После фильтрования пробы осадок и фильтр тщательно промывают дистиллированной водой до отсутствия хлоридов (реакция с $AgNO_3$) и сульфатов (с $BaCl_2$). Для этого несколько капель промывных вод помещают на часовое стекло и добавляют 2–3 капли соответственно азотнокислого серебра или хлористого бария. Отсутствие мути или опалесценции указывает на полноту отмывки.

После этого осадок на фильтре несколько раз промывают небольшими порциями спиртобензольной смеси для удаления с фильтра следов нефтепродуктов. О полноте удаления свидетельствует бесцветный промывной раствор и отсутствие жирных пятен по краям фильтра.

При анализе сточных вод, содержащих смолистые вещества, для промывки вместо спиртобензольной смеси применяют четыреххлористый углерод.

Промытый фильтр помещают в тот же бюкс, в котором взвешивали его до фильтрования, и высушивают его до постоянной массы при 105–110 °С.

Обработка результатов

Содержание механических примесей (взвешенных веществ) X (мг/дм^3) в сточной воде рассчитывают по формуле

$$X = (a - b) \cdot 1000 \cdot 1000 / V,$$

где a – масса бюкса с фильтром и осадком, г; b – масса бюкса с фильтром без осадка, г; V – объем воды, взятый для определения, см^3.

Результаты анализа округляют до 1 мг/дм^3.

Допустимое расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 10 %.

Пример. Масса бюкса с фильтром и осадком a = 44,9276 г; масса бюкса с фильтром b = 44,8962 г; объем воды, взятый для определения V = 500 см^3. Содержание механических примесей

$$X = (44{,}9276 - 44{,}8962) \cdot 1000 \cdot 1000 / 500 = 63 \text{ мг/дм}^3.$$

4.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА

Сухой остаток характеризует общую минерализацию исследуемой воды и позволяет контролировать качество выполненного анализа. При правильно выполненном анализе сумма массовых концентраций идентифицированных компонентов должна быть близка величине сухого остатка.

Определение сухого остатка проводят для сточных и техногенных вод, содержащих большое количество примесей.

Определение сухого остатка простым выпариванием и высушиванием при температуре 105 °С профильтрованной воды характеризует общее содержание растворимых примесей, включая и органические, температура кипения которых превышает 105 °С. Для минерализованных вод и рассолов, содержащих органические примеси, такое определение дает неудовлетворительные результаты вследствие гидролиза и гигроскопичности хлоридов магния и кальция и трудной отдачи кристаллизационной воды сульфатами кальция и магния. Это устраняется выпариванием с серной кислотой и последующим прокаливанием остатка.

Отбор проб. Используют пробу на общий анализ, отобранную согласно "Требованиям к отбору проб".

Сущность метода. При выпаривании с серной кислотой все соли, растворенные в исследуемой воде, переводят в сульфаты.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Пероксид водорода H_2O_2, раствор 50 г/дм^3; 16,7 см^3 H_2O_2 (плотность – 1,112 г/см^3, 30%-ный) доводят до 100 см^3 водой.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 1:2; 50 см^3 серной кислоты (плотность – 1,84 г/см^3) приливают к 100 см^3 воды.

Проведение анализа

Высушивают фарфоровую чашку при 800 °С в муфельной печи до постоянной массы, наливают в нее объем воды, в котором содержалось бы не более 1 г солей, после чего прибавляют 1–2 см^3 раствора пероксида водорода (50 г/дм^3) и закрывают чашку часовым стеклом. Когда прекратится бурное выделение паров, обмывают стекло дистиллированной водой, прибавляют 1–2 см^3 H_2SO_4 (1:2) и выпаривают на водяной бане до маслообразной консистенции. Затем чашку переносят на песчаную баню и нагревают до полного прекращения выделения паров серной кислоты, следят, чтобы не было разбрызгивания.

Вторично смачивают содержимое чашки серной кислотой и нагревают на песчаной бане до прекращения выделения паров серной кислоты. Обтирают чашку сначала фильтровальной бумагой, смоченной разбавленной соляной кислотой (для удаления возможной накипи, загрязнений из песка), затем сухой бумагой. Остаток прокаливают в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 1,5–2 ч.

После охлаждения в эксикаторе чашку взвешивают, затем снова ставят в печь на 1 ч, доводя до постоянного веса. При разнице между взвешиваниями ±0,001 г прокаливание прекращают.

Обработка результатов

Содержание сухого остатка X (г/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = (a - b)\cdot 1000/V,$$

где a – масса чашки с остатком, г; b – масса пустой чашки, г; V – объем исследуемой воды, см^3.

Пример. Плотность исследуемой воды – 1,041 г/см^3; этой плотности соответствует минерализация пробы 59 г/дм^3. Согласно методике оптимальное количество солей для выпаривания при определении сухого остатка не должно превышать 1 гм. Объем для выпаривания рассчитывают, исходя из пропорции:

$$1000 \text{ см}^3 - 59 \text{ г},$$

$$V \text{ см}^3 - 0{,}5 \text{ г},$$

$$V = 1000 \cdot 0{,}5/59 = 8{,}45 \text{ см}^3.$$

Масса пустой чашки – 34,0404 г, масса чашки с сухим остатком – 34,5364 г.

$$X = (34{,}5364 - 34{,}0404) \cdot 1000/8{,}45 = 58{,}70 \text{ г/дм}^3.$$

Допустимые расхождения между результатами повторных определений не должны превышать 10 мг/дм^3 при содержании сухого остатка до 0,5 г/дм^3, при более высоких значениях – 2 %.